

DOCKET NO.: 265250US0PCT

10 / 525528
BT01 Rec'd PCT/PTC 24 FEB 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazuyuki HIRANO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/09604

INTERNATIONAL FILING DATE: July 29, 2003

FOR: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-248141	28 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/09604. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

TENT COOPERATION TREA

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHTANI, Tamotsu
Bridgestone Toranomon BLDG. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
Japan

Date of mailing (day/month/year) 05 September 2003 (05.09.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FI-3103	
International application No. PCT/JP03/09604	International filing date (day/month/year) 29 July 2003 (29.07.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 28 August 2002 (28.08.02)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
28 Augu 2002 (28.08.02)	2002-248141	JP	15 Augu 2003 (15.08.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Thierry PIOZIN (Fax 338 9090)

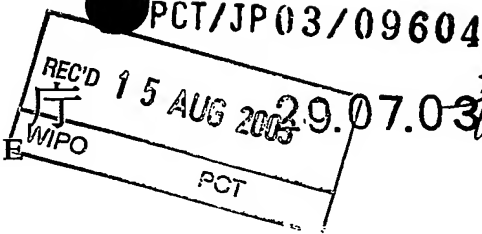
Telephone No. (41-22) 338 8447

10/525528

Rec'd PCT/PTO 24 FEB 2005

PCT/JP03/09604

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-248141
[ST. 10/C]: [JP2002-248141]

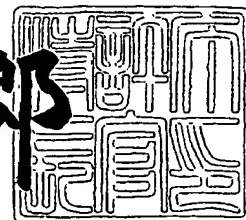
出 願 人
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 7月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3054174

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP7402

【提出日】 平成14年 8月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 39/16

【発明の名称】 ビスフェノールAの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

 【氏名】 平野 和幸

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

 【氏名】 緒方 宣夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスフェノールAの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーを固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、平均粒径が0.05～1mmのビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、酸素含量が5,000容量ppm以下の不活性ガス気流中30～80℃の雰囲気下で、減圧下で濾過することにより、半結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

【請求項2】 減圧状態が30～95kPaである請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

【請求項3】 不活性ガスが窒素である請求項1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。

【請求項4】 フィルターが吸引式無端ベルトフィルターである請求項1～3のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕の製造方法に関し、より詳しくは該製造方法におけるビスフェノールAとフェノールとの付加物の効率的な分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノールAは、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造される。

【0003】

反応混合物からビスフェノールAを取出す方法としては、反応混合物から直接に粗結晶状で分離する方法や、反応混合物からアセトン、水等を除去した後の液状混合物を濃縮・冷却することでビスフェノールAとフェノールとの付加物を析出させ分離する方法（特開昭51-91240号公報、特開昭57-77637号公報等）が知られている。

前者の反応混合物から直接に粗結晶状で分離する方法ではビスフェノールAが微結晶質で何回も洗浄する必要がある、ロスが多い等の欠点がある。

このため現状では、後者のビスフェノールAとフェノールとの付加物を析出させ分離する方法が主流となっている。この場合、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、濾過や遠心分離機を用いる公知の固液分離法により、母液からの結晶の分離が行なわれている（特開昭57-77637号公報、特開平5-331088号公報、特開昭63-275539号公報、特開平6-107578号公報、特開平6-306002号公報等）。

【0004】

上記の固液分離法において、濾過法による分離では吸引式ベルトフィルターやドラムフィルターが使用できるが（特開平6-306002号公報）、その際に短時間で結晶表面の母液の除去や結晶間の含液量を減らすために、高減圧下で吸引しても、含液量の大きな低減は図れない反面、選択されたフィルターの目開きの大きさや濾材の材質によっては、ビスフェノールAとフェノールとの付加物による濾過フィルターの目詰まりや濾材が損傷し運転の障害を招く。一方、極端な低減圧下では、ビスフェノールAとフェノールの付加物から母液を分離するのに著しく時間を要する。また、母液中の不純物が次の工程に同伴され、運転負荷の増大や製品の品質低下の原因ともなる。さらに、スラリーや洗浄液はフェノールを主成分とするため、30℃未満ではフェノールの析出や、ビスフェノールAとフェノールとの付加物や濾材への付着がおこるので好ましくない。

【0005】

遠心分離機を使用する方法（特開平6-107578号公報、特開平6-306002号公報）は結晶間にある含液量を下げ、より乾燥した付加体を得る上では好ましいが、遠心負荷がかかるため、結晶の破碎などが起こり母液や洗浄液等の置換効率が濾過法に比べて悪くなる。したがって、大量の製品を処理する際に、純度を上げるために一般的には複数の機器を用いて洗浄を繰返すことが必須で、機器数の増加や運転時間の延長をもたらし、経済的に好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の如き状況に鑑みなされたもので、ビスフェノールAの製造方法において、反応混合物からビスフェノールAを取出す際に、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を高純度で迅速に効率良く反応母液から回収することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記課題を有するビスフェノールAの製造方法について鋭意検討した結果、ビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、特定の条件で、半結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることにより、高純度のビスフェノールAとフェノールとの付加物を効率的に得ることができることを見出し、本発明を完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーを固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、平均粒径が0.05～1mmのビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、酸素含量が5,000容量ppm以下の不活性ガス気流中30～80℃の雰囲気下で、減圧下で濾過することにより、半結晶

状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

2. 減圧状態が30～95 kPaである前記1記載のビスフェノールAの製造方法。

3. 不活性ガスが窒素である前記1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。

4. フィルターが吸引式無端ベルトフィルターである前記1～3のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のビスフェノールAの製造方法においては、(A) フェノールとアセトンの反応工程、(B) 副生水および未反応原料の低沸点物質除去工程、(C) ビスフェノールAの濃縮工程、(D) 晶析・固液分離工程、(E) ビスフェノールAとフェノールとの1:1付加物（以下、フェノールアダクトと称することがある。）の溶解、晶析・固液分離工程、(F) 加熱熔融工程、(G) ビスフェノールAの脱フェノール工程および(H) 造粒工程を経てビスフェノールAが製造される。

次に、ビスフェノールAの製造方法における各工程について説明する。

【0010】

(A) 反応工程

この反応工程においては、酸性触媒の存在下、過剰のフェノールとアセトンを縮合させて、ビスフェノールAを生成させる。上記酸性触媒としては、酸型イオン交換樹脂を用いることができる。この酸型イオン交換樹脂としては、特に制限はなく、従来ビスフェノールAの触媒として慣用されているものを用いることができるが、特に触媒活性などの点から、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適である。

【0011】

該スルホン酸型陽イオン交換樹脂については、スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であればよく特に制限されず、例えばスルホン化スチレンージビ

ニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

本工程においては、上記酸型イオン交換樹脂と共に、通常助触媒として、メルカプタン類が併用される。このメルカプタン類は、分子内にSH基を遊離の形で有する化合物を指し、このようなものとしては、アルキルメルカプタンや、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオールなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられるが、これらの中で、アルキルメルカプタンが助触媒としての効果の点で、特に好ましい。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのメルカプタン類は、前記酸型イオン交換樹脂上に固定化させ、助触媒として機能させることもできる。

【0013】

前記メルカプタン類の使用量は、一般に原料のアセトンに対して、0.1～20モル%、好ましくは、1～10モル%の範囲で選定される。

また、フェノールとアセトンとの使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノールAの精製の容易さや経済性などの点から、未反応のアセトンの量はできるだけ少ないことが望ましく、したがって、フェノールを化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利である。通常、アセトン1モル当たり、3～30モル、好ましくは5～15モルのフェノールが用いられる。また、このビスフェノールAの製造においては、反応溶媒は、反応液の粘度が高すぎたり、凝固して

運転が困難になるような低温で反応させる以外は、一般に必要なではない。

【0014】

フェノールとアセトンとの縮合反応は、回分式及び連続式のいずれであってもよいが、酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔に、フェノールとアセトンとメルカプタン類（メルカプタン類が酸型イオン交換樹脂に固定化されない場合）を連続的に供給して反応させる固定床連続反応方式を用いるのが有利である。この際、反応塔は1基でもよく、また2基以上を直列に配置してもよいが、工業的には、酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔を2基以上直列に連結し、固定床多段連続反応方式を採用するのが、特に有利である。

【0015】

この固定床連続反応方式における反応条件について詳細に説明する。

まず、アセトン／フェノールモル比は、通常1／30～1／3、好ましくは1／15～1／5の範囲で選ばれる。このモル比が1／30より小さい場合、反応速度が遅くなりすぎるおそれがあり、1／3より大きいと不純物の生成が多くなり、ビスフェノールAの選択率が低下する傾向がある。一方、メルカプタン類が酸型イオン交換樹脂に固定化されない場合、メルカプタン類／アセトンモル比は、通常0.1／100～20／100、好ましくは1／100～10／100の範囲で選ばれる。このモル比が0.1／100より小さい場合、反応速度やビスフェノールAの選択率の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、20／100より大きいとその量の割りには効果の向上はあまり認められない。

【0016】

また、反応温度は、通常40～150℃、好ましくは60～110℃の範囲で選ばれる。該温度が40℃未満では反応速度が遅い上、反応液の粘度が極めて高く、場合により、固化するおそれがあり、150℃を超えると反応制御が困難となり、かつビスフェノールA（p，p' ー体）の選択率が低下する上、触媒の酸型イオン交換樹脂が分解又は劣化することがある。さらに、原料混合物のLHSV（液空間速度）は、通常0.2～30hr⁻¹、好ましくは0.5～10hr⁻¹の範囲で選ばれる。

【0017】

(B) 低沸点物質除去工程

低沸点物質除去工程においては、前記の (A) 工程の反応工程で得られたビスフェノール A を含む反応混合液を、実質上酸型イオン交換樹脂が含まれない状態、すなわち回分反応方式の場合は該触媒を濾過などにより除去し、固定床連続反応方式の場合は、そのままの状態での低沸点物質除去処理が施される。

この工程においては、通常、まず、蒸留塔を用いた減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンなどの低沸点物質を除去することが行われる。

この減圧蒸留は、一般に圧力 6.5 ~ 80 kPa、温度 70 ~ 180 °C の条件で実施される。この際、未反応フェノールが共沸し、その一部が上記低沸点物質と共に、蒸留塔の塔頂より系外へ除かれる。この蒸留においては、ビスフェノール A の熱分解を防止するために、使用する加熱源の温度は 190 °C 以下とすることが望ましい。また、機器の材料としては、一般に SUS 304、SUS 316 及び SUS 316 L が用いられる。

【0018】

(C) 濃縮工程

反応混合物から低沸点物質を除いた塔底液には、ビスフェノール A 及びフェノールなどが含まれており、減圧蒸留によりフェノールを留去させ、ビスフェノール A を濃縮する。この濃縮条件については特に制限はないが、通常温度 100 ~ 170 °C 程度及び圧力 5 ~ 70 kPa の条件で行なわれる。この温度が 100 °C より低いと高真空が必要となり、170 °C より高いと次の晶析工程で余分の除熱が必要となり、好ましくない。また、濃縮残液中のビスフェノール A の濃度は、好ましくは 20 ~ 50 質量%、より好ましくは 20 ~ 40 質量% の範囲である。この濃度が 20 質量% 未満ではビスフェノール A の回収率が低く、50 質量% を超えると晶析後のスラリー移送が困難となるおそれがある。

【0019】

(D) 晶析・固液分離工程

この晶析・固液分離工程で、固液分離工程の条件が本発明の特徴である。

晶析・固液分離工程は、上記 (C) 工程の濃縮工程で得られた濃縮残液から、

フェノールアダクトを晶析・分離する工程である。

この工程においては、まず、上記濃縮残液を40～70℃程度に冷却し、フェノールアダクトを晶析させ、スラリーとする。この際の冷却は、外部熱交換器を用いて行ってもよく、また、濃縮残液に水を加え、減圧下での水の蒸発潜熱を利用して冷却する真空冷却晶析法によって行ってもよい。この真空冷却晶析法においては、該濃縮残液に、水を3～20質量%程度添加し、通常温度40～70℃、圧力4～16kPaの条件で晶析処理が行われる。上記水の添加量が3質量%未満では除熱能力が十分ではなく、20質量%を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。このような晶析操作において、晶析温度が40℃未満では晶析液の粘度の増大や固化をもたらすおそれがあり、70℃を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。

【0020】

晶析されたフェノールアダクトを含むスラリーは、平均粒径が0.05～1mmのフェノールアダクトを結晶状態で含有し、本発明では濾過法により、フェノールアダクトと、反応副生物を含む晶析母液とに分離する。濾過法は洗浄の際に遠心分離法よりも溶媒置換率が高くできるので、結晶の表面や結晶間に含まれている不純物を効果的に除去することができる。濾材から抜け出た微結晶を含む晶析母液は、そのまま一部を反応器へリサイクルしたり、少なくとも一部をアルカリ分解処理して、フェノールとイソプロペニルフェノールとして回収してもよい。また、一部又は全部を異性化して、晶析原料にリサイクルすることもできる（特開平6-321834号参照）。

本発明においては、その最初の晶析・固液分離の際に、上記のように濾過法が採用され、通常使用されるドライフィルター、トレイフィルター、吸引式ベルトフィルターが使用でき、特に吸引式無端ベルトが好ましい。

【0021】

このようにビスフェノールAとフェノールとの付加物が結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液（1）をフィルターで濾過することにより該フィルター上に半結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させ、次いで該付加物層を洗浄液にて洗浄する。この洗浄液には、前記（

C) 工程の濃縮工程で得られた回収フェノールや、次の (E) のフェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程で用いた後の洗浄水を用いることができる。

この際、速やかに、かつ、溶媒置換率を高めるため、上記の濾過及び洗浄操作を減圧下で実施する必要がある。減圧度が低すぎると、フェノールアダクトと母液とが分離しなかったり、多大の時間を要する。一方、強く減圧にし過ぎると、フィルターへの負荷が大きくなり、故障の原因となる。好ましい減圧度は 30 ~ 95 kPa、より好ましくは 40 ~ 90 kPa である。

また、濾過器を含む雰囲気を 30 ~ 80℃にする必要がある。好ましくは 35 ~ 50℃である。適切な加温状態でなければ、母液や洗浄液の主成分はフェノールなので、母液や洗浄液の凝固や、逆に晶析したフェノールアダクトの溶解が起こる。

さらに、濾過操作においては気液の混合が起こるので、酸素のようにビスフェノール A やフェノールに後の工程で影響する物質を雰囲気から極力除いておくことが好ましく、酸素が 5,000 容量 ppm 以下、好ましくは 3,000 容量 ppm 以下の不活性ガスの気流中で実施することが重要である。なお、不活性ガスは特に限定されないが、経済的には窒素が好ましい。

晶析・固液分離は、高純度の製品を得るために、複数回繰り返すことが有効である。すなわち、本発明では、(D) 晶析・固液分離工程と、次の (E) フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程とを 1 回以上繰り返したのち、(F) 工程を経て (G) の脱フェノール工程に移る。

【0022】

(E) フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程

(D) 工程で晶析・分離されたフェノールアダクトを、フェノール含有溶液を用いて溶解する。この工程において用いられるフェノール含有溶液としては特に制限はなく、例えば前記 (C) 工程の濃縮工程で得られた回収フェノール、(D) 工程の晶析・固液分離工程で生成するフェノールアダクトの洗浄液、本 (E) 工程以降の工程で生成する、晶析したフェノールアダクトの固液分離における母液や該フェノールアダクトの洗浄液などを挙げることができる。

【0023】

この工程においては、(D) 工程で得られたフェノールアダクトに上記フェノール含有溶液を加え、80～110℃程度に加熱し、該フェノールアダクトを加熱溶解させ、晶析操作に好ましいビスフェノールA濃度を有するビスフェノールA含有溶液を調製する。このように洗浄後の付加物層をフェノールに溶解後、晶析させることにより、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液(2)が得られる。

こうして調製されたビスフェノールAのフェノールスラリー溶液(2)は、比較的低い温度でも粘度が低くて取扱いが比較的容易であり、フィルターでの濾過に適している。このようにして、フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離を複数回繰り返す。

【0024】

(F) 加熱溶融工程

加熱溶融工程は、上記(E) 工程で晶析・分離されたフェノールアダクトを加熱溶融する工程である。この工程では、フェノールアダクトを100～160℃程度に加熱・溶融して液状混合物となる。

【0025】

(G) 脱フェノール工程

脱フェノール工程は減圧蒸留によってフェノールを留去し、溶融状態のビスフェノールAを回収する工程である。上記減圧蒸留は、一般に圧力1.3～13.3kPa、温度150～190℃の範囲の条件で実施される。残存フェノールは、さらにスチームストリッピングにより除去することができる。

【0026】

(H) 造粒工程

造粒工程においては、上記(G) 工程で得られた溶解状態のビスフェノールAを、スプレードライヤーなどの造粒装置により、液滴にし、冷却固化して製品とする工程である。該液滴は噴霧、散布などにより形成され、窒素や空気などによって冷却される。

【0027】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例 1

陽イオン交換樹脂が 600 g 充填された反応器に、フェノールを 4, 600 g/h r、アセトンを 280 g/h r 及びエチルメルカプタンを 16 g/h r の速度で温度を 75℃ に維持しながら、連続的に供給した。反応混合物は、未反応アセトンを主とした低沸点物質を除去するための低沸点物質成分除去工程に送り、未反応アセトンを主とした低沸点成分が除去された。低沸点成分除去工程から生成したビスフェノール A 及び未反応フェノールを主とした反応生成物が 4, 640 g/h r で得られた。この反応生成物は、165℃、53.3 kPa の条件でフェノールを一部除去して、ビスフェノール A の濃度が 30 質量% となるように濃縮調整した。このビスフェノール A 濃縮液に 5 質量% の水を加え、攪拌下 45℃ の条件で冷却晶析し、フェノールとアダクトを晶析した。このフェノールアダクトの結晶状態の平均粒径は 0.1 mm であった。

【0028】

実施例 1

製造例 1 で得られたビスフェノール A とフェノールとのスラリー液（液温 45℃）3, 000 g を、酸素 1, 200 容量 ppm を含む 50℃ の窒素雰囲気下、63 μ m のステンレス金網を敷いた約 46℃ に加温した濾過器に注いで、80 kPa で 60 秒吸引濾過した。フェノールアダクトと母液とに分離され、ステンレス金網上に厚み約 84 mm、含液率 25 質量% の湿潤ケーキが得られた。この湿潤ケーキを窒素気流中、室温で減圧下に 24 時間乾燥させた後、得られたアダクトの平均粒径を測定したところ 300 μ m であった。また、アダクトを熔融しハーゲン色数を測定した結果、APHA 5 であった。

【0029】

比較例 1

実施例 1 において、80 kPa で吸引する代わりに、常圧のままでスラリー液を濾過器に注いだ。10 分間放置したが、沈殿物と上澄み層に分かれたままで濾別できず、ケーキとして分離回収できなかった。

【0030】

比較例 2

実施例 1 において、約 46℃ に加温した濾過器の代わりに室温（約 20℃）で濾過器にスラリー液を注いだところ、濾過器の周辺にフェノールの析出が見られた。得られた湿潤ケーキを薄層クロマトグラフィーで分析した結果、ビスフェノール A / フェノールの比は 1 / 2.3 であった。これはフェノールアダクト結晶に一部フリーのフェノールを含む混合ケーキであることを示す。

【0031】

比較例 3

実施例 1 において、50℃ の窒素雰囲気下で約 46℃ に加温した濾過器の代わりに、95℃ の窒素雰囲気下で約 105℃ に加温した濾過器にスラリー液を注いだところ、フィルター上部にはフェノールアダクトは殆ど残らず、湿潤ケーキは得られなかった。

【0032】

比較例 4

実施例 1 において、酸素 1,200 容量 ppm を含む 50℃ の窒素雰囲気下で濾過する代わりに空気雰囲気下で濾過し、その後、実施例 1 と同様の方法で処理したフェノールアダクト試料（APHA 5.5）を窒素雰囲気下 165℃ で溶解し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノール A を得た。そのビスフェノール A のハーゲン色数は、APHA 18 であった。

【0033】

実施例 2

実施例 1 で得られたフェノールアダクト試料を窒素雰囲気下 165℃ で溶解し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノール A を得た。そのビスフェノール A のハーゲン色数は、APHA 10 であった。比較例 4 に比べて、窒素雰囲気下で濾過処理した試料の方が着色が少なく、良好な結果が得られることがわかる。

【0034】

【発明の効果】

本発明のビスフェノール A の製造方法によれば、ビスフェノール A のフェノー

ルスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、特定の条件で、半結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させることにより、高純度のビスフェノールAとフェノールとの付加物を高純度で迅速に効率良く反応母液から回収することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ビスフェノールAの製造方法において、反応混合物からビスフェノールAを取出す際に、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を高純度で迅速に効率良く反応母液から回収する。

【解決手段】 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーを固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、平均粒径が0.05～1mmのビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液をフィルター上に注ぎ、酸素含量が5,000容量ppm以下の不活性ガス気流中30～80℃の雰囲気下で、減圧下で濾過することにより、半結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させる。

【選択図】 無

特願 2002-248141

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

1995年 5月 1日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社

2. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社